

ALLYL-CONTAINING EPOXY RESIN COMPOSITION COMPRISING A COPOLYMER OF AN ETHYLENICALLY UNSATURATED ANHYDRIDE AND A VINYL COMPOUND**Patent number:** WO9607683**Publication date:** 1996-03-14**Inventor:** SCHUTYSER JAN ANDRE JOZEF (NL); BUSER ANTONIUS JOHANNES WILHEL (NL)**Applicant:** AKZO NOBEL NV (NL); SCHUTYSER JAN ANDRE JOZEF (NL); BUSER ANTONIUS JOHANNES WILHEL (NL)**Classification:**- **international:** C08F283/10; C08L63/00- **european:** C08F283/10**Application number:** WO1995EP03523 19950907**Priority number(s):** NL19940001461 19940908**Also published as:**

EP0779902 (A1)

US5821305 (A1)

EP0779902 (B1)

Cited documents:

US4056506

BE627887

JP4015211

JP4044287

Abstract of WO9607683

The invention relates to a resin composition comprising epoxy resin, a cross linking agent for the epoxy resin in the form of a carboxylic anhydride, and at least one allyl network forming compound. According to the invention, the anhydride-functional compound is a copolymer of an ethylenically unsaturated anhydride and a vinyl compound. Notably suitable are styrene-maleic anhydride copolymers known as SMA Type 1. Surprisingly, it was found that the presence of at least 2 wt.% of triallyl cyanurate (TAC) results in an increase in Tg, such that even with simple difunctional epoxy compounds resins can be obtained which have a glass transition temperature of 130 DEG C and higher. It was further found that the processing as prepreg of epoxy resins cross-linked using anhydride-vinyl copolymers will be greatly enhanced by the presence of at least 10 % of allyl.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-505376

(43)公表日 平成10年(1998)5月26日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	F I
C 08 G 59/42		C 08 G 59/42
B 32 B 15/08	1 0 5	B 32 B 15/08
27/38		27/38
C 08 L 63/00		C 08 L 63/00
H 05 K 1/03	6 1 0	H 05 K 1/03
		6 1 0 L
	審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21)出願番号	特願平8-509222
(86) (22)出願日	平成7年(1995)9月7日
(85)翻訳文提出日	平成9年(1997)3月10日
(86)国際出願番号	PCT/EP95/03523
(87)国際公開番号	WO96/07683
(87)国際公開日	平成8年(1996)3月14日
(31)優先権主張番号	9401461
(32)優先日	1994年9月8日
(33)優先権主張国	オランダ (NL)
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, KR, US

(71)出願人	アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャッップ オランダ国, 6824 ピーエム アンヘム, フェルペルウェヒ 76
(72)発明者	シュティサー, ヤン, アンドレ, ヨゼフ オランダ国, 6952 イエ-イエ- ディ-レン, ヴェフェロデラーン 32
(72)発明者	ピューサー, アントニウス, ヨハネス, ウィルヘルムス オランダ国, 7031 デ-ア- ヴェール, ブラウヴェルスフェルト 19
(74)代理人	弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 エチレン性不飽和無水物とビニル化合物との共重合体を含む、アリルを含むエポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

本発明は、エポキシ樹脂、カルボン酸無水物型エポキシ樹脂用架橋剤(硬化剤)、及び少なくとも1つのアリル開き形成化合物を含む樹脂組成物に関する。本発明に従い、無水物官能性化合物はエチレン性不飽和無水物とビニル化合物との共重合体である。特にSMA型として知られている無水マレイン酸とステレンとの共重合体が好適である。驚くべきことには、少なくとも2%のトリアリルシアヌレート(TAC)が存在することにより、T_gが上昇する、例えば単純な2官能エポキシ樹脂を用いてでも130℃以上のガラス転移温度を有する樹脂が得られる、ことが見出だされた。さらに、少なくとも10%のアリルの存在により、無水物-ビニル化合物共重合体により架橋されたエポキシ樹脂のプリブレグとしての加工性が非常に向上することが見出だされた。

【特許請求の範囲】

1. エポキシ樹脂、カルボン酸無水物型エポキシ樹脂用架橋剤、及び少なくとも1つのアリル網目形成化合物を含む樹脂組成物であって、カルボン酸無水物がエチレン性不飽和無水物とビニル化合物との共重合体であることを特徴とする樹脂組成物。
2. 少なくとも2重量%のトリアリルシアヌレート(TAC)がアリル網目形成化合物として存在することを特徴とする請求項1に従う樹脂組成物。
3. 少なくとも10重量%のアリル網目形成化合物が存在することを特徴とする請求項1に従う樹脂組成物。
4. エポキシ樹脂、及びエチレン性不飽和無水物とビニル化合物との共重合体の形のエポキシ樹脂用架橋剤を含む樹脂組成物であって、少なくとも10重量%のアリル化合物、並びに適切な量のラジカル開始剤を含むことを特徴とする樹脂組成物。
5. 少なくとも2重量%のトリアリルシアヌレート(TAC)をアリル網目形成化合物として含むことを特徴とする請求項4に従う樹脂組成物。
6. エポキシ樹脂用架橋剤が、分子量が約1,400から約50,000であり無水物含量が15から60重量%であるところのスチレンとマレイン酸無水物との共重合体であることを特徴とする上記いずれかの請求項に従う樹脂組成物。
7. 共重合体がSMA 1000、SMA 2000、SMA 3000、及びそれらの混合物とからなる群より選ばれることを特徴とする請求項6に従う樹脂組成物。
8. 共重合体が、無水物のエポキシ樹脂に対する当量比が40から110%の範囲であるような量使用されることを特徴とする請求項1～7のいずれか1つの請求項に従う樹脂組成物。
9. 共重合体状の架橋剤に加えて、多価フェノール架橋剤が使用されることを特徴とする請求項1～8のいずれか1つの請求項に従う樹脂組成物。
10. 難燃性を付与するような量の臭素がエポキシ樹脂に含まれることを特徴とする請求項1～9のいずれか1つの請求項に従う樹脂組成物。

11. 1つの合成層と1つの金属層とを少なくとも含む積層板であって、該合成層が、繊維により強化されていても

よい請求項1～10のいずれか1つの請求項に従う樹脂組成物からなることを特徴とする積層板。

12. 請求項11に従う積層板より作られるプリント配線板（PWB）。

【発明の詳細な説明】

エチレン性不飽和無水物とビニル化合物との

共重合体を含む、アリルを含むエポキシ樹脂組成物

本発明は、エポキシ樹脂、カルボン酸無水物型エポキシ樹脂用架橋剤（硬化剤）、少なくとも1つのアリル網目形成化合物を含む樹脂組成物に関する。

そのような樹脂組成物はヨーロッパ特許第413,386号により知られている。この文書は特に電子産業用途に好ましい特性、を有するIPN（相互侵入高分子体状網目）について言及している。この場合はエポキシ樹脂用硬化剤として多価フェノールを用いている。実際上、無水物架橋剤を使用した実施態様は満足の行くものではなかった。注目すべきは、得たTg（ガラス転移温度）があまりにも低く、また電気特性及びプリプレグの安定性についても改良の余地がある。

さらに、ヨーロッパ特許第413,386号において好適であるとして使用されている多官能エポキシ樹脂の使用により得られる水準と同等の熱特性を、安価な2官能エポキシ樹脂によって得られることが望まれる。多官能エポキシ化合物に基づく樹脂は、国際出願公開WO 85/03515号及びWO 86/02085号に記載されている。

無水物をエポキシ樹脂用架橋剤として用いた、アリルーエポキシ樹脂組成物について記載する他の刊行物としては、

米国特許第2,707,177号、ドイツ国特許第35 21 506号、英国特許第994,484号、ヨーロッパ特許第417,837号がある。最後の特許明細書は、エチレン性不飽和無水物、例えばマレイン酸無水物など、の使用について教示し、そこでは無水物がエポキシ樹脂を架橋するだけでなくアリル網目形成にも関与する。

日本国特許出願公開第4-44287号及び日本国特許出願公開第4-015211号においては、フレキシブルプリント基板用樹脂組成物が記載されている。該樹脂組成物は、1分子に少なくとも2つのアリル基を有するフタレートに基づく化合物、エチレンと α 、 β -不飽和ジカルボン酸及び/又はその無水物との共重合体、及びエチレンとエポキシ基を含むエチレン性不飽和モノマーとの共重合体を含む。ここに記載された組成物は、特定のグラフトされたIPNである。記載された組成物は通常のエポキシ樹脂よりむしろ熱可塑性樹脂を含むので、プリプレグとして

の使用には適しない。

エチレン性不飽和無水物と芳香族酸との付加物(adducts)の、エポキシ樹脂用硬化剤としての使用がベルギー国特許第627,887号に記載されている。該特許刊行物は、無水マレイン酸とスチレンとの共重合体(SMA)をエポキシ樹脂用架橋剤として使用することの提言も開示する。そのようなエポキシ樹脂組成物の問題点は、いわゆるプリプレグを作るために使用できることである。

プリプレグは電子産業用途の積層板、特にプリント配線

板、の製造に広く使用されている。そのような製造は、基布又は強化用布に樹脂を含浸させ、該樹脂を一部硬化させる工程を含む。そのような含浸布はプリプレグと呼ばれる。プリント配線板の製造は、1以上のプリプレグ層を、例えば1以上の銅層と積層することを含む。

プリプレグを基板へと圧縮するのは通常、プリプレグを所定の寸法に切断して、積層する工程を含む。両工程は布に含浸させる樹脂に対して、厳しい要求を課す。例えば、一部硬化させた樹脂は十分な強さ及び高い粘度を有しなければならないが、積層された時に強い接着強度を与える、その結果、層間の十分な強度を与えるため、十分に粘着性及び流動性がなければならない。また該樹脂は、要求される一部硬化が不可能になるので、あまりにも反応性が高くてはならない。

これに関連してエポキシ樹脂が無水物を含む共重合体により架橋されている樹脂組成物は、プリプレグとして処理するにはあまりにも脆いという欠点を有する。例えば、そのようなプリプレグは、樹脂の一部が大量の乾燥ダストとして吹き散ること無く切断することができない。これは時々、茸の胞子が風に散るのに例えて“茸効果(mushroom effect)”と呼ばれる。

本発明は、一方では、アリル化合物及び無水物で架橋されたエポキシ樹脂に基づく樹脂組成物の熱的及び電気的特性を向上することを目的とする。他方、2官能エポキシ樹脂に基づく樹脂組成物であって、多官能エポキシ化合物に

に基づく樹脂組成物と同等の熱的及び電気的特性を有するものを提供することを本発明は志す。さらに、本発明は脆さの問題、それはエポキシ架橋剤としてSMA

を使用した場合によく起きるが、を防止できる樹脂組成物を提供することを目的とする。

該目的のため、本発明は最初のパラグラフで述べたタイプの樹脂組成物において、カルボン酸無水物がエチレン性不飽和無水物とビニル化合物との共重合体である樹脂組成物からなる。そのような共重合体では、無水物のエチレン性不飽和部分がその主鎖に含まれる。カルボン酸無水物基はそのままの状態で残り、エポキシ樹脂を架橋するための官能基として利用できる。

好適なエチレン性不飽和無水物の例としては、マレイン酸無水物、フマル酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物などが含まれる。好適なビニル化合物の例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレンなどが含まれる。マレイン酸無水物の共重合体は、例えば *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol.9(1987)*, p225 以降などに記載されている。本発明の範囲において用語“共重合体”及びそれに類したものは、不飽和無水物の混合物及び／又はビニルモノマーの混合物を含む重合体（例えば、マレイン酸無水物、エチレン及びスチレンの3元共重合体など）を意味する。

無水マレイン酸とスチレンとの共重合体 (SMA) が好

ましく、2つのタイプが市販されている。タイプ2は、ほとんどが高分子量の3元共重合体（通常 M_w が 100,000 より大きい、例えば 1,000,000）を含む。実はこれらは熱可塑性でありプリプレグの製造には適しない。さらに、無水物の含量が低いので（5～15%）エポキシ樹脂用架橋剤としての使用にも適しない。一方、タイプ1の SMA 共重合体は、分子量が 1,500 から約 50,000 の範囲であり、且つ無水物の含量が 15% より多く、抜群に使用に適している。SMA 共重合体で、1,500 から 10,000 の範囲の分子量を有するものも好ましい。そのような共重合体の例に、市販されている SMA-100, SMA-2000 及び SAM-3000 がある。これらの共重合体はスチレン：無水マレイン酸比がそれぞれ 1:1, 2:1, 3:1 であり分子量が約 1,400 から約 2,000 の範囲である。

共重合体の使用量は、無水物：エポキシ当量比が30から110%の範囲になるようにすることができる。アリル化合物を20重量%以上使用するときは、該比は75から100%の範囲内であることが望ましい。アリル化合物を10重量%未満使用するときは、無水物：エポキシ当量比が40から60等量%であることが好ましい。

共重合体架橋剤に加えて、多価フェノール架橋剤を使用してもよい。多官能芳香族ヒドロキシ化合物の例としては、米国特許第5,210,157号に示されている化学式のジヒドロキシ化合物が含まれる。さらに、ノボラック樹脂、例え

ばフェノール／ホルムアルデヒド、クレゾール／ホルムアルデヒド又は、フェノール／p-ヒドロキシベンズアルデヒドなど、が多官能芳香族ヒドロキシ架橋剤として機能する。無水物／ビニル共重合体は、他のタイプのエポキシ架橋剤、例えばアミンを含む架橋剤（例えばジシアノジアミド）及び低分子量無水物（例えば、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物など）と組み合わせてもよい。追加の架橋剤は特に、高い難燃性が望まれるときに選択される。これに関連して好ましいのはテトラブロモビスフェノール-Aである。追加の架橋剤は通常、共重合体：フェノール等量比が90：10から10：90、好ましくは90：10から40：60となるような量で使用される。

本明細書で用語“エポキシ樹脂”とは、C.A.May著、Epoxy Resins、第2版、(New York & Basle:Marcel Dekker Inc.)、1988に記載されているようなオキシラン環を含む化合物の硬化可能な組成物をいう。

エポキシ樹脂の例には、フェノールタイプ、例えばビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル、フェノールホルムアルデヒドノボラック又はクレゾールホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル、トリス（p-ヒドロキシフェノール）メタンのトリグリシジルエーテル、又はテトラフェニルエタンのテトラグリシジルエーテルに基

づくもの；アミンタイプ、例えばテトラグリシジルメチレンジアニリン、又はp-アミノグリコールのトリグリシジルエーテルに基づくもの；脂環式タイプ、例えば3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートに基づくものが含まれる。

用語“エポキシ樹脂”は、過剰のエポキシを含む化合物（例えば上述したタイプの）及び芳香族ジヒドロキシ化合物の反応生成物をも意味する。これらのジヒドロキシ化合物はハロゲンにより置換されていてもよい。

フェノールタイプのエポキシ樹脂が、特に安価である点で好ましい。これは、特に2官能エポキシ化合物、例えばビスフェノール-A ビスエポキシド及び他のグリシジルエーテル（例えば、ビスフェノール-F、スルホンジフェノール、テトラブロモビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル）に基づくエポキシ樹脂に該当する。概して、そのようなビスエポキシドのガラス転移温度は約120℃を越えない。本発明に従う樹脂の特に有利な点は、無水物-ビニル共重合体の架橋剤及び少なくとも2重量%のトリアリルシアヌレート（TAC）の存在の組合せにより、はるかに高いガラス転移温度（130～190℃）がもたらされ、その一方で樹脂の加工性がすぐれたままであるというところにある。

ハロゲン化化合物を導入することによって、架橋剤だけでなく樹脂自体に難燃性を付与することが可能である。従って、特にテトラブロモビスフェノール-Aが本発明にお

いて使用するのに適した、周知のエポキシ樹脂成分である。

エポキシ樹脂は、一般に単一の明確な構造式により表記されることに注意されなければならない。当業者であれば、これはエポキシ樹脂製造中に生じる副反応による異なる化合物を含むというように解されなければならないことを知っているであろう。これらの副生成物が硬化エポキシ樹脂の正常な成分を構成するので、それらは同様に、本発明に従う樹脂の正常な成分を構成する。

エポキシ樹脂の架橋は通常、促進剤の助けにより進む。好適な促進剤としてはイミダゾール、より詳細にはアルキル置換イミダゾール、例えば、2-メチルイミダゾール及び2-エチル-4-メチルイミダゾールなど、及び3級アミン、例

えばベンジルジメチルアミンであってもよい。

そのような促進剤の使用量はエポキシ樹脂のタイプ、架橋剤のタイプ、及び促進剤のタイプに依存する。あまりにも大量の促進剤を用いると反応性の高すぎる樹脂系となる。そのような系はプリプレグを作るのには役に立たない。当業者はどの範囲であれば樹脂系がプリプレグへ容易に加工されるのに十分な低い反応性となるかを容易に定めることができるであろう。一般に、そのような加工範囲は、エポキシ樹脂と架橋剤との合計重量に基づき計算して促進剤が0.01と5重量%との間の範囲である。多くの場合これは0.01から0.075重量%の範囲であろう。ゲルタイム自体に関しては、促進剤のタイプと量、溶媒のタイプと量、製造されるべきプリプレグのタイプに依存する。2

一メチルイミダゾール（2MI）を促進剤として、SMA共重合体を架橋剤として用いた場合は、約0.025重量%より多くの2MIを使用しないことが好ましい。一般的な指針として、系のゲルタイムを120秒より短くしないことが推奨できると言える。

ラジカルの影響下で架橋によるアリル高分子体網目を形成する好適なアリルモノマーの例には、トリアリルシアヌレート（TAC）、トリアリルイソシアヌレート（TAC）；芳香族ポリアリルエステル、例えばジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート、ジアリルテトラブロモフタレート；脂肪族ポリアリルエステル、例えばジアリルアジペート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、及びポリアリルカーボネート、例えば、ジエチレングリコールジアリルカーボネートが含まれる。

あるいは、アリルモノマー及びアリルブレポリマーの混合物を本発明に従う樹脂の調製に用いることができる。

樹脂中のポリアリル化合物は芳香族2官能メタクリレート、例えば米国特許第5,210,157号に記載されているようなもの、により置換可能である。2、2-ジ（4-メタクリロキシエトキシフェニル）プロパン（BMEPP）の使用が好ましい。

樹脂に入るアリルの量及びタイプは所望する樹脂の特性により定められる。

本発明に従い、例えばマレイン酸無水物とビニル化合物との共重合体（例えばSMA）により

架橋されたエポキシ樹脂のTgは少なくとも2%のトリアリルシアヌレート（TAC）の使用により顕著に上昇させることができることが、驚くことに、見出だされた。このことは、TAC（好みしくは2~20%）の他にはアリル化合物がない場合でさえ、妥当する。この見出だされたTg効果は、しかし、総てのエポキシ樹脂のTgを上昇させるようなものである。何よりも、最も驚いたことには、上述したように単純な2官能エポキシ化合物を用いてガラス転移温度が130℃以上の樹脂が得られることである。

さらに驚いた本発明に従う結果は、少なくとも5%、好みしくは10%より多くの、任意のアリル化合物を樹脂へ導入すると、無水物共重合体架橋剤を使用した場合でも革効果が起きない樹脂を与えることである。好みしくは、10~60重量%のアリル化合物が使用される。最適な結果、すなわち、より高いTg及び良いプリプレグの加工性は、少なくとも10重量%のTACが樹脂中に存在しているものについて得られる。

アリルの量が少ない（例えば、2~5%のTAC）場合においてさえ、本発明に従う樹脂は、何の変性もされていないエポキシ樹脂とは、かなり相違するということは、注目すべきである。これに関連して、上述したかなり低いTAC含量において、主なエポキシ樹脂の特性、すなわちTgが、それ程大きく上昇したということは、驚きであると考えられなければならない。より高いアリル含量においては、本発明に従う樹脂は、通常のエポキシ樹脂とより相違

する。アリル化合物は、常にラジカル開始剤と共に用いられ、エポキシ樹脂の網目とは化学的に結合していない高分子網目を形成する。通常、これに関連して、アリル化合物が10重量%より多い場合においては、IPN（相互侵入高分子体網目）の議論があることが極めて明白となる傾向がある：（少なくとも1部）硬化された形態においては、本発明に従う樹脂は、その場合に分子スケールで2つの化学的に異なる網目の緊密な物理的相互連結を含むであろう。このことは、単

一のTgを与える、いくつかの重要な特性、例えば耐化学薬品性、誘電特性、及びプリプレグの可とう性を高める結果となる。

一般に、開始剤はアリル化合物に対して、0.1~5重量%使用される。好適な開始剤にはパーオキサイド、例えば、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシー-3、5、5-トリメチルヘキサノエート、及びベンゾイルパーオキサイドが含まれる。あるいは、開始剤無しに、熱重合を行うことができる。

通常、本発明に従う樹脂の調製には有機溶媒が使用される。TACをIPN成分として使用することの1つの利点は、それが溶媒としても働くことである。他に溶媒が使用されるときは、エポキシ樹脂、架橋剤、及びポリアリル化合物がそれに可溶でなければならず、一方で溶媒自体もIPNの一部硬化の前及び間において、又はその最終硬化の前に揮散するよう十分に揮発性でなければならない。

好適な溶媒としてジメチルホルムアミド；グリコール

エーテル、例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、又はプロピレングリコールモノエチルエーテル、及びそれらのエステル、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート；ケトン、例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン；芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレンなどを使用してもよい。あるいは溶媒の混合物を使用できる。好ましい溶媒は、ケトン、特にアセトン、及びメチルエチルケトン、又はこれらとエーテル、特にプロピレングリコールモノエチルエーテル、との混合物である。

本発明はさらに、電子産業用途の、前述したタイプの樹脂を含む積層板に関する。電子産業用途の積層板（特に、プリント配線板）は、通常基布又は強化用材料（通常、ガラスファイバーに基づくもので、織布又は一方向配向平行フィラメントの方形直交積層板の形のもの）に樹脂を含浸させ、次いで該樹脂を全部又は一部硬化させて製造される。後者の工程が最も普通であり、一部硬化させた樹脂が含浸された布は“プリプレグ”と呼ばれる。プリント配線板をプリプレグ布から製造するためには、1以上のプリプレグ層を、例えば1以上の銅層と積層させ

る。

一般に使用される樹脂はエポキシ樹脂である。現在における実施標準は、FR-4-積層板であり、それはビスフェノール-A及びテトラプロモビスフェノール-Aのジグリシジルエーテルから調製される臭素化エポキシ樹脂、硬化剤のジシアミド、有機溶媒、促進剤及び、触媒に基

づく。そのようなエポキシ樹脂の問題点は、 T_g が低く（110～135°C）、さらにジシアミドが樹脂及びそれから作ったプリプレグ中で結晶化しやすいということである。

本発明に従う樹脂は、例えば織布及び種々の材料、例えばガラス、石英、炭素、アラミド、及び硼素繊維、の布に含浸するのに、特にプリント配線板用積層板を作るのに、非常に適している。この用途には、好ましくはガラス織布と組み合わせて使用される樹脂が要求される。

単純な2官能のエポキシ化合物に基づく場合でも本発明に従う樹脂成分の組み合わせは電子産業用途に優れた特性を与えることが見出だされた。 T_g 効果については先に述べた：対応する標準的エポキシ樹脂（ジシアミド硬化）と比較すると、本発明に従うTACを含む樹脂は約30～50°C高い T_g を有する。さらに、本発明に従う樹脂は、標準的FR4エポキシ樹脂及びヨーロッパ特許第413,386号に従うIPNに較べ、短時間の激しい温度上昇に対する耐性がかなり良いことが見出だされた。これは、当業者に知られているはんだショック試験において実証される。この試験では、材料が、急に室温から温度288°Cのはんだに移される。該材料（この場合は本発明に従う樹脂より作られた積層板）は、はんだに浮かび、それによって温度勾配（従って、張力勾配）を受ける。該材料はこの条件に、少なくとも30秒間、泡の発生や離層を起こさずに、耐えなければならない。材料がより長い時間テストに耐えられ

る程、プリント配線板用途に、より有用である。本発明に従う樹脂は、はんだショック試験に10分間耐え、これは前述した既知のIPN（それは約3分間耐える）、及びFR4エポキシ樹脂（約4分間）に較べかなりの向上である。さらに

本発明に従う樹脂は、誘電損失の顕著な減少を示す。1MHzで測定した場合（IPC TM-650,2.5.5.1に従い）、FR4エポキシ樹脂は $20 \sim 25 \times 10^{-3}$ 、ヨーロッパ特許第413,386号に従うIPNsが $15 \sim 20 \times 10^{-3}$ であるのに較べ、本発明に従う樹脂は、 $10 \sim 11 \times 10^{-3}$ である。

さらに本発明に従う樹脂は、従来のエポキシ樹脂が使用されるいがなる場合にも使用することができる：例えば接着剤、塗料、成形樹脂、埋封樹脂、封止樹脂、シート成形コンパウンド、塊状成形コンパウンドとしてである。

プリント配線板用コンポジット（複合物）として使用されるのに加え、本発明に従うIPN樹脂は、建築、航空機、及び自動車産業用のコンポジットを作るのに使用できる。適切な構造用コンポジットの製造は公知の方法、例えば、補強材に溶融または溶解した樹脂を含浸し、又は樹脂のトランスファー成形、フィラメントワインディング、引抜成形、又はRIM(reaction injection moulding)により行うことができる。

本発明に従う樹脂は、通常用いられる添加剤、例えば染料又は顔料、チクソトロピック剤、流動度制御剤、及び安定化剤を含んでいてもよい。

本発明はさらに下記の非限定的な実施例により説明される。

実施例 1

（比較例）

エポキシ樹脂組成物を以下の処方により調製した：45.5gのEpikote 1143B80（FR-4樹脂、Shell製、エポキシ当量500、臭素 21重量%、80%メチルエチルケトン溶液）を26.6gのSMA3000(Elf Atochem製、平均Mw 2870)と混合した。この量の固体SMA3000は予め26.6gのメチルエチルケトン（MEK）に溶解した。次に、158mgの2-メチルイミダゾール10%溶液（2-メトキシ-1-プロパノール中の）を加えた（固体樹脂成分量、すなわち固体FR-4樹脂及びSMA、に基づき計算して0.025%）。その時点で樹脂はエポキシ基0.131当量と無水物基0.118当量を含んだ。化学量論パーセント（簡単には、当量パーセント）、すなわち、無水物基の当量数をエポキシ基の当量数で割った比率に100を乗じたもの、は90.3%であった。

該樹脂溶液をアルミニウムの金型に流し入れた。樹脂を、硬化後の厚みが0.5から1.0mmになるよう十分な量使用した。試料を強制循環空気オーブンへ入れた。オーブンの温度を80℃にした。この温度を約1時間維持し、約30分間で120℃に上げ、さらに上げる前に30分維持し、次に約45分間で180℃に上げた。180℃で1時間維持した。このサイクルの終了後、試料をゆっくりと室温まで

冷却し、金型から取り出し、200℃で2時間、熱処理した。

実施例2

以下の樹脂成分の混合物を調製した：45.5gのEpikote 1143B80、26.6gのSMA3000（同量のMEKに溶解したもの）、及び10.0gのTAC-プレポリマー溶液（7% MEK溶液）。該樹脂はエポキシ基0.072当量と無水物基0.065当量を含んだ。当量パーセントは実施例1と同じく90.3%であった。該組成物の処方を重量で表したパーセントは以下のとおりである：52.0重量%のFR-4、38.0重量%のSMA3000及び10.0重量%のTAC。TAC-プレポリマー溶液は以下の特性を有する： $M_w=143,000$ 、 $M_n=7,100$ 、分散20.1、モノマーからオリゴマーへの転化率43%、固体含量70%、及びブロックフィールド粘度60Mpa.s。

該溶液に以下のものを順に加えた：158mgの2-メチルイミダゾール溶液（10gの2-メチルイミダゾールを、90gの2-メトキシ-1-プロパノールに溶解したもの）及び70mgのターシャリーブチルパーオキシベンゾエート。硬化は実施例1に記載したようにして行った。

実施例3

実施例1及び2と同様の方法で、樹脂を処方し、硬化させた。本処方はTACを3重量%しか含まなかった。該組成物の残りを固体分について計算し、重量で表したパーセン

トは以下のとおりである：SMA3000 41.0%及びFR-4樹脂56.0%。以下の量を秤り入れた：49.0gのEpikote 1143B80、28.7gのSMA3000（同量のMEKに溶解したもの）、3.0gのTAC-プレポリマー溶液、170mgの2MI-溶液（10% 1-メ

トキシ-2-プロパノール溶液)、すなわち、FR-4及びSMAを合わせた量に基づき計算して0.025%、21mgのターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、すなわちTACに対して1%。該処方はエポキシ基0.078当量と無水物基0.070当量を含み、当量パーセントは89.7%であった。

実施例4

TACが5重量%であることを除き同じ処方の以下の組成物を調製した：48.0gのEpikote 1143B80 (54.8重量%)、28.1gのSMA3000 (28.1gのMEKに溶解したもの) (40.2重量%)、5.0gのTAC-プレポリマー溶液 (5.0重量%)。0.025%の2-MI (固体樹脂、FR-4及びSMAを合わせた量に対して)：10%溶液166mg。1%のターシャリーブチルパーオキシベンゾエートは35mgに相当する。当量パーセントは89.9%であった。

実施例5

20重量%のTACを含む、上述した処方と類似の実施例である。以下の量を使用した：

40.4gのEpikote 1143B80 (46.2重量%)；

23.7gのSMA3000 (同量のMEKに溶解したもの) (33.8重量%)；

20.0gのTAC-プレポリマー溶液；

140mgの2-メチルイミダゾール溶液(10%)；

0.025%の140mgのターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、固体TACに対して1%；当量パーセントは90.3%であった。

実施例1から5において開示したようにして調製した試料の特性を表1にまとめ示した。

表 1

実施例 1 から 5 に記載した試料の T_g 測定

SMA3000

当量パーセント 90%

2-メチルイミダゾール 0.025%

実施例 No	1 (比較用)	3	4	2	5
組成 :					
% FR-4 樹脂	57.7	56.0	54.8	52.0	46.2
% SMA3000	42.3	41.0	40.2	38.0	33.8
% TAC	0	3.0	5.0	10.0	20.0
T_g (°C) TMA-法	100	110	135	185	165

実施例 6

実施例 2 に記載した組成の樹脂をプリプレグ及び積層板を作るのに用いたが、促進剤及びターシャリープチルパーオキシベンゾエートの量を、2-メチルイミダゾールをエポキシ樹脂と SMA-固体を合わせた量に対して 0.035%、ターシャリープチルパーオキシベンゾエートを TAC 固体に対して 3% にそれぞれ変えた。

本樹脂溶液の組成は以下のとおりである：

1500gのEpikote 1143B80

330gのTAC-プレポリマー溶液(70%MEK溶液)

1758gのSMA3000溶液(50%MEK溶液)

500gのMEK

50gの2-メトキシ-1-プロパノール

7.58gの2-メチルイミダゾール溶液 (0.758gの固体2-メチルイミダゾールに7.58gの2-メトキシ-1-プロパノールを加えたもの)

6.9gのターシャリープチルパーオキシベンゾエート

ブルックフィールド粘度は 100mPa.s であった。

標準E-ガラス(スタイル7628 表面処理Z6032)に、この樹脂を、実験室用処理装置を用いて含浸させた。本方法は、約50cm幅のガラス布を樹脂を入れた容器に連続的に通過させることを含む。樹脂で飽和された布はトンネル乾燥機に通され、ここでは、第一セクションで溶媒が揮発し、

温度が50℃から170℃へと次第に変わる。第2の処理セクション、温度が170℃では、いまや溶媒の無い樹脂が部分的に重合する。この重合段階を通常Bーステージといい、該材料をプリプレグと呼ぶ。樹脂の粘度及び処理装置の設定された速さは、以下の特性を有するプリプレグを与えた:樹脂歩留まり(resin yield) 44~48%及び樹脂流れ(resin flow) 19~24%。これらの値はIPC(Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits)に定められた試験方法に従い求めた。

真空室を備えた油圧プレスでプリプレグを圧縮して積層板を作った。そのために、50cm×50cmのプリプレグ8枚を銅箔(1オンス、電解型)の上に置いた。さらにこの塊の上にも銅箔を置き、その全体を前述のプレスへ移した。圧縮工程の間の比圧力は15気圧であった。プレスを5℃/分で170℃まで加熱し、その温度を1時間維持した後、同じ速さで50℃まで冷却し、プレスを解放した。積層板を2時間200℃で熱後処理した。積層板の厚みは1.4から1.6mmであった。

積層板について下記の特性を測定した:

Tg (℃)

DMA: 205℃

TMA: 170℃

DSC: 175℃

圧力がま試験

-吸水(%) 合格か?

2時間後: 0.25 合格

4時間後: 0.35 合格

7時間後: 0.45 合格

- 吸水パーセント: 0.1%
- 吸ジクロロメタン: 0.9%
- 吸N-メチルピロリドン: 0.05%
- 銅剥離強度:
 - 受け入れたまま: 13 N/cm
 - はんだに浮かせた後: 13 N/cm
 - 一層剥離: はんだに浮かせた後 10分 < (10分より長い時間)

誘電特性

(予め乾燥した厚み1.44mmの積層板について測定した)

周波数 (MHz)	比誘電率	損失率
0.1	4.4	0.0084
0.1	4.4	0.0089
1	4.3	0.0119
2	4.4	0.0109
10	4.2	0.0120
20	4.2	0.0119
50	4.2	0.0177

実施例7～11

実施例1から6に記載したのと同様の方法で、当量パーセント90の代わりに50%の試料を調製した。組成及びTgを表2にまとめて示した。

表 2

[実施例 7 から 11 に記載した試料の T_g 測定]

SMA3000

当量パーセント 50%

2-メチルイミダゾール 0.010%

実施例 No	7	8	9	10	11
組成 :					
% PR-4 樹脂	71.1	69.0	67.5	64.0	56.9
% SMA3000	28.9	28.0	27.5	26.0	23.1
% TAC	0	3.0	5.0	10.0	20.0
T_g (°)	104	116	125	142	152
TMA-法					

実施例 12 ~ 14

これらの実施例は実施例 6 に記載したのと類似の方法で調製した積層板に関し、但し今回は SMA 1000 を以下の当量パーセント使用した: 50、70、及び 11%。これらの積層板の特性を表 3 にまとめて示した。

表 8

[実施例12から14に記載した積層板の特性]

実 施 例	12	13	14
組成 :			
% FR-4 樹脂	75.0	70.3	62.6
% SMA1000	15.0	19.7	27.4
% TAC	10.0	10.0	10.0
当量 %	50	70	90
Tg (°C)			
TMA	120-125	125-135	165-170
DSC	120-125	130-135	150-155
圧力がま試験			
吸水			
2時間後 :	0.34 ¹	0.35 ¹	0.46 ²
4時間後 :	0.47 ¹	0.49 ¹	0.51 ²
7時間後 :	0.60 ¹	0.61 ²	0.60 ²
吸水% :	0.1	0.1	0.1
吸CH ₂ Cl ₂ % :	0.4	0.6	0.6
吸NMP% :	0.05	0.1	0.1
銅剥離強度			
受入れたまま :	15 N/cm	15 N/cm	17 N/cm
はんだに押かせた後 :	15 N/cm	15 N/cm	16 N/cm
はんだに押かせた後の剥離度 :	> 10分	> 10分	> 5分

- 1) 合格
- 2) 不合格

実施例15

実施例15では、エポキシクレゾールノボラック(ECN1280型)をSMA3000及びテトラプロモビスフェノール-A(TBBPA)の組み合わせにより、硬化して積層板を作った。2つの架橋基を合わせた当量パーセントは、90%である。組成および特性は以下のとおりである：

組成: ECN 1289:45.0%

SMA3000 : 9.4%

T B B P A : 35. 5%

T A C : 10. 0%

積層板について下記の特性を測定した：

T g (°C)

T M A : 185°C

D S C : 185°C

圧力がま試験

-吸水 (%) 合格か？

2時間後：0. 34 合格

4時間後：0. 38 合格

7時間後：0. 46 合格

-吸水パーセント：0. 1%

-吸ジクロロメタン：0. 2%

-吸N-メチルピロリドン：0. 1%

-銅剥離強度：

-受け入れたまま：17N/cm

-はんだに浮かせた後：17N/cm

-層剥離：はんだに浮かせた後7～8分

[国際調査報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 95/03523
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F283/10 C08L63/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol) IPC 6 C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 056 506 (HEILMAN ET AL) 1 November 1977 see column 6, line 9 ---	1
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-069921 & JP,A,04 015 211 (SHOWA DENKO KK) , 20 January 1992 see abstract ---	1,11
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-101261 & JP,A,04 044 287 (SHOWA DENKO KK) , 14 February 1992 see abstract ---	1,11,12
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"B" earlier document but published on or after the international filing date		
"C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention		
"G" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"H" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
"I" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
23 November 1995	14.12.95	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. SH13 Pijnlaan 2 NL-2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Neulmans, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No	
PCT/EP 95/03523	

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Details of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BE,A,627 887 (BAYER) 29 May 1963 cited in the application see page 2, line 20 -----	1,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 95/03523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4056506	01-11-77	US-A- 4017453 BE-A- 838552 BE-A- 838624 CA-A- 1068033 DE-A- 2537158 FR-A, B 2324682 GB-A- 1496596 JP-C- 1242010 JP-A- 51050400 JP-B- 59010371 US-A- 4167539	12-04-77 28-05-76 16-06-76 11-12-79 18-03-76 15-04-77 30-12-77 26-11-84 01-05-76 08-03-84 11-09-79
BE-A-627887	NONE		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.